

WPI

TI - Prepn. of emulsion contg. poly:hexamethylene bi:guanide salt - by ion binding the bi:guanide and sulphonate monomer and copolymerising with (meth)acrylate cpd.

AB - J03039310 Prepn. of an emulsion contg. polyhexamethylene biguanide salt insol. in water comprises: (I) (1) ion-binding of (a) polyhexamethylene biguanide or its salt and (b) a monomer contg. sulphonic acid radical; and (2) copolymerisation of (a) and (b), and (c) alkylether of polyethylene glycol (meth)acrylate, and (d) hydroxyalkyl (meth)acrylate or (II) (1) copolymerisation of (b), (c), and (d); and (2) reaction of (a), (b), (c) and (d).

- Pref. polyhexamethylene biguanide has the formula (A) (where x = acid gp.). The fibre is cotton, polyester/cotton, polyester, acryl or nylon fibre.

- USE/ADVANTAGE - Used as antibacterial deodorant for fibre. (4pp Dwg.No. 0/0)

PN - JP3039310 A 910220 DW9114 000pp

PR - JP890175030 890705

PA - (TERA-N) TERAGUCHI SANGYO KK

MC - A05-J A08-M04 A09-A A10-E A10-E19 A12-G D09-B F03-C02B

DC - A96 D22 F06 P34

IC - A61L9/01 ;A61L299/02 ;C08F220/26 ;C08L33/08 ;C09K3/00 ;D06M15/28

AN - 91-096864 [14]

## PAJ

TI - PRODUCTION OF EMULSION CONTAINING POLYHEXAMETHYLENEBIGUANIDE SALT AND  
ANTIMICROBIAL, DEODORIZING PROCESSING AGENT CONTAINING SAME EMULSION

AB - PURPOSE: To obtain the title emulsion having excellent antimicrobial and  
deodorizing effects free from discoloration by linking a  
polyhexamethylenebiguanide to a sulfonic group-containing monomer by ion  
bond and copolymerizing the resulting substance with a polyethylene  
glycol acrylate alkyl ether, etc.

- CONSTITUTION: (A) A polyhexamethylenebiguanide (salt) shown by formula I  
(X is acidic group) is linked to (B) a sulfonic group-containing monomer  
(e.g. 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) by ion bond and  
copolymerized with (C) a polyethylene glycol (meth)acrylate alkyl ether  
shown by formula II (R1 is H or methyl; R2 is 1-2C alkyl; m is 4-50),  
etc., and (D) a hydroxyalkyl (meth)acrylate [preferably a monomer shown  
by formula III (R3 is H or methyl; n is 2 or 3)] to give the aimed  
emulsion containing a water-insoluble polymer having excellent safety,  
washing durability, etc.

PN - JP3039310 - 910220

PD - 91-02-20

ABD - 910502

ABV - 015173

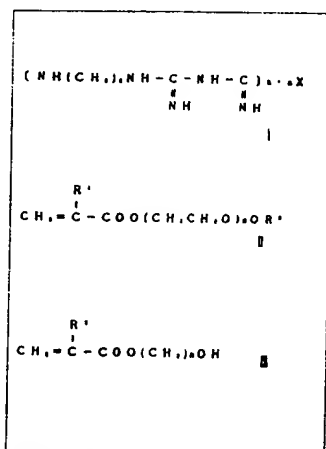
AP - JP890175030 890705

GR - C0828

PA - TERAGUCHI SANGYO KK

IN - MATSUI YOSHINORI

I - C08F220/26; A61L9/01; C08F220/60; C08F299/02; C08L33/08; C09K3/00;  
D06M15/285; D06M23/00



**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-39310

⑪ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月20日

C 08 F 220/26  
A 61 L 9/01  
C 08 F 220/60

MML

X

8620-4J

MNF

B

6737-4C

MNH

A

8620-4J

MRS

8620-4J

L J G

7445-4J

C 08 L 299/02  
C 09 K 33/08  
C 09 K 3/00  
D 06 M 15/285  
D 06 M 23/00

S

6779-4J

6779-4H

9048-4L

9048-4L

D 06 M 15/285

9048-4L

21/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンの製法  
及び該エマルジョンを含有する繊維用抗菌防臭加工剤

⑮ 特 願 平1-175030

⑯ 出 願 平1(1989)7月5日

⑰ 発 明 者 松 井 喜 教 兵庫県尼崎市水堂町3丁目4番8号

⑱ 出 願 人 寺口産業株式会社 大阪府大阪市北区浮田1丁目6-8

⑲ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンの製法及び該エマルジョンを含有する繊維用抗菌防臭加工剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a)ポリヘキサメチレンピグアナイド又はその塩と(b)スルホン酸基を有するモノマーをイオン結合させたのち、(c)ポリエチレングリコール(ノタ)アクリレート of アルキルエーテル及び(d)ヒドロキシアルキル(ノタ)アクリレートを共重合させることを特徴とする水に不溶なポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンの製法。  
(2) (b)スルホン酸基を有するモノマー、(c)ポリエチレングリコール(ノタ)アクリレート of アルキルエーテル及び(d)ヒドロキシアルキル(ノタ)アクリレートを共重合させたのち、(a)ポリヘキサメチレンピグアナイド又はその塩を反応させることを特徴とする水に不溶なポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンの製法。

(3) 請求項1又は2で得られたポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンを用いたエマルジョン系繊維用抗菌防臭加工剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンの製法及び該エマルジョンを含有する繊維用抗菌防臭加工剤に関する。  
(従来の技術)

ポリアルキレングリコール(ノタ)アクリレート又はそのアルキルエーテル、アルキルエステルと、酸性基を有する重合性モノマーとを共重合させて得られるポリマー溶液に、クロルヘキシジン又はその塩を添加することを特徴とする抗菌加工用液の製造方法が特開昭61-152605号に開示されている。しかしクロルヘキシジンは紫外線等にさらされると若干の黄変があり、重合時においてもクロルヘキシジンと酸性モノマーをイオン結合させたものを用いて重合すると、触媒の過酸化物により褐色になったり、又、重合終了後にクロルヘキシ

ジンを添加する場合においても触媒活性を充分低下させておかないと着色の原因となる等の欠点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は着色の問題がなく且つ安全性、洗濯耐久性等においても優れた抗菌防臭性を有するエマルジョンの製法、及び該エマルジョンを含有する繊維用抗菌防臭加工剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

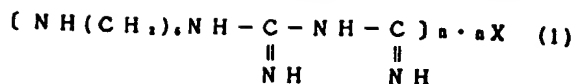
本発明は(a)ポリヘキサメチレンピグアナイド又はその塩、(b)スルホン酸基を有するモノマー、(c)ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート of アルキルエーテル及び(d)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートより水に不溶なポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョンを得る方法、及び該エマルジョンを含有する繊維用抗菌防臭加工剤に係る。

本発明の原料の一成分であるポリヘキサメチレンピグアナイドは下記に示す式で表わされる。

ートを共重合させる方法であり、本発明のポリヘキサメチレンピグアナイド塩の第2の製法は(b)スルホン酸基を有するモノマー、(c)ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート of アルキルエーテル及び(d)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合させたのち、(a)ポリヘキサメチレンピグアナイド又はその塩を反応させる方法である。

本発明においてポリヘキサメチレンピグアナイドとイオン結合する酸性モノマーとしては結合力の強いスルホン酸含有モノマーが良く、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸などが挙げられる。

本発明はポリヘキサメチレンピグアナイド塩を用い洗濯耐久性のあるエマルジョン系繊維用抗菌防臭加工剤を得るものであり、安定な加工剤を得るための手段として、自己乳化型のポリマーにする必要がある。乳化安定用のモノマーとしてはポリエチレングリコール(メタ)アクリレート of アルキルエーテルが用いられ、これは下記式

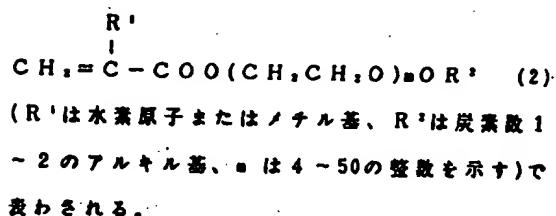


(Xは酸性基を示す)

ポリヘキサメチレンピグアナイドは一般に塩酸塩の形で使用されているが水溶性が強いため、そのままでは洗濯耐久性において不十分であり、塩の型を変え、不溶化し更にポリマーに結合させることにより洗濯耐久性が良くなることを発見した。

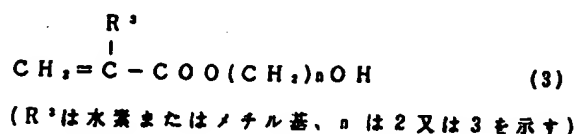
又ポリヘキサメチレンピグアナイドはクロルヘキシジンの様な着色に対する影響がないため、スルホン酸とイオン結合させたのち共重合させても何ら問題はなかった。又ポリヘキサメチレンピグアナイドを重合終了後ただちに添加しても着色の影響はなかった。

即ち本発明のポリヘキサメチレンピグアナイド塩の第1の製法は(a)ポリヘキサメチレンピグアナイド又はその塩と(b)スルホン酸基を有するモノマーをイオン結合させたのち、(c)ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート of アルキルエーテル及び(d)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ



ポリエチレングリコールの付加モル数 n は4~50であり、特に n が20~30のものが望ましい。ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート of アルキルエーテルの使用量は製品固形分に対して10~40重量%が望ましい。

本発明においてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては式



で表わされるモノマーが好ましく、特にヒドロキシエチルアクリレートが望ましい。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート of アルキルエーテルの使用量は架橋効果があればよく固形分中5~15重量%が望ましい。

本発明において重合に際しては粘度調整剤とし

てイソプロピルアルコール等の連鎖移動効果のあるものを混入して重合するのが好ましく、3~50重量%、好ましくは5~30重量%添加するのが望ましい。重合開始剤は通常使用される開始剤はすべて利用でき、特に制限されるものではないが水溶性であるものが望ましい。

本発明は上記で得られたポリヘキサメチレンピグアナイド塩を含有するエマルジョン系繊維用抗菌防臭加工剤にも係る。該加工剤においてポリヘキサメチレンピグアナイドの含有量は製品固形分中20~40重量%とするのが好ましい。

本発明のポリヘキサメチレンピグアナイド塩はあらゆる繊維に対して抗菌防臭加工剤として使用できる。例えば綿、ポリエステル/綿、ポリエステル、アクリル、ナイロン等の繊維に通常の方法で適用される。即ち、連続処理、浸漬処理、スプレー処理等の任意の方法を選択できる。本発明塩の好適な使用濃度は、被処理繊維に対し0.1~2%owfが適当であり、0.1%未満では、抗菌性阻に関して不足であり2%を越すとコスト面で高くな

るが重合が進むにつれエマルジョン化する。重合終了後、水129部を加えると固形分約25%の安定な白色のエマルジョンが得られた。このエマルジョンの粘度(B型粘度計、25℃、以下同様)は1000cpsであつた。

#### 製造例2

ノトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量約1000)43部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸36部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部をイソプロパノール35部、水270部の混合溶媒に溶解し窒素気流下60℃~70℃に加熱溶解した。過硫酸アンモニウム4%水溶液10部を5回に分けて30分毎に加えて重合させた後、80℃で4時間攪拌して重合を完結させた後冷却し、水129部を添加する。これと別にポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩20%水溶液270部に苛性ソーダ40%溶液25部を加え沈殿した塩基性ポリヘキサメチレンピグアナイドを重合したポリマー中に攪拌しながら添加すると安定な白色のエマルジョンが得られた。このエマルジョン

り実用性にかける。又洗濯耐久性を向上するには他の樹脂等を併用することも任意である。

#### (実施例)

以下に本発明エマルジョンの製造例、本発明の繊維用抗菌防臭加工剤の抗菌性を測定する試験例を示す。

#### 製造例1

ポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩20%溶液270部に40%NaOH溶液25部を加え攪拌するとポリヘキサメチレンピグアナイドが不溶化し、析出する。このポリマーを取り出し水270部を加え、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸36部を加えて中和すると、水に溶解して透明な溶液になる。これにノトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量1000)43部、ヒドロキシエチルアクリレート15部、イソプロパノール35部を加え、窒素気流下60~70℃に加熱し過硫酸アンモニウム4%水溶液10部を5回に分けて30分毎に加えて重合させたのち、80℃で4時間攪拌して重合を完結させる。重合開始前は透明液体であ

の粘度は900cpsであつた。

#### 製造例3

ノトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量約1000)43部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸36部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部をイソプロパノール35部、水300部の混合溶媒に溶解し窒素気流下60℃~70℃に加熱溶解した。過硫酸アンモニウム4%水溶液10部を5回に分けて30分毎に加えて重合させた後、80℃で4時間攪拌して重合を完結させた後冷却する。このポリマーをアンモニアで中和した後、ポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩20%水溶液270gを重合したポリマー中に攪拌しながら加えると固形分20%の安定な白色のエマルジョンが得られた。このエマルジョンの粘度は500cpsであつた。

本発明の抗菌防臭剤の繊維に対する抗菌性を確認するため、以下の条件で抗菌性の測定及び洗濯を行った。

#### (1) 抗菌性の測定

BEST AVAILABLE COPY

供試試料を黄色ブドウ状球菌を接種した寒天培地上に1.0%濃度におき、37℃で24時間菌の培養を行い、試料周辺の黄色ブドウ状球菌の成育の有無により抗菌効果を判定した。判定はハローの大きさにより行った。

## (2) 洗濯方法

家庭洗濯機にてニュービーズ0.2%濃度で40℃に保ちながら5分間洗濯し、オーバーフローにてすすぎを5分間行い、乾燥することを洗濯回数1回として、繰り返し洗濯は上記操作を繰り返すことにより実施する。

結果を第1表に示す。表において例えばL-10は洗濯回数10回を示す。

第1表 (ポリエステル/綿:85/35)

抗菌防臭加工剤の 有効成分(濃度)	ハローの大きさ		
	L-0	L-10	L-20
製造例1のポリマー(1%)	5mm	2mm	1mm

(以上)

出 願 人 寺 口 産 業 株 式 会 社  
代 理 人 弁 理 士 田 村 盛